

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 44 01 213 C 1

61 Int. Cl.⁸:
C 06 D 5/06
B 60 R 21/26

21 Aktenzeichen: P 44 01 213.6-45
22 Anmeldetag: 18. 1. 94
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 3. 95

DE 44 01 213 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

74 Vertreter:

Lichti, H., Dipl.-Ing.; Lempert, J., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat.; Lasch, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 76227
Karlsruhe

72 Erfinder:

Schmid, Helmut, 76131 Karlsruhe, DE; Bucerius,
Klaus Martin, Dr.rer.nat., 76229 Karlsruhe, DE

66 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 41 08 225 A1
EP 05 36 525 A

54 Gaserzeugende Mischung

57 Gaserzeugende Mischungen für Rettungs- und Rückhalte-
systeme (Airbag) sowie Raketen- und Rohrmaschinenantriebe,
bestehend aus den stickstoffreichen und kohlenstoffarmen
Brennstoffen GZT, TAGN, NIGU oder NTO, Katalysatoren zur
Schadgas-Reduktion/Reaktionsbeschleunigung aus
V₂O₅/MoO₃-Mischoxiden und/oder Oxidmischungen, dem
Oxidator Cu(NO₃)₂·3Cu(OH)₂, der eine kalte und schnelle
Verbrennung ermöglicht und gegebenenfalls dem zusätzli-
chen Kühlmittel Fe₂O₃, das weitere Oxidator-Eigenschaften
in sich vereinigt.

DE 44 01 213 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine gaserzeugende Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator, einem Katalysator und einem Kühlmittel.

Gaserzeugende Mischungen der vorgenannten Art — auch Gasgeneratorsätze genannt — zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei Verbrennung eine hohe Gasausbeute (> 14 mol/kg) ermöglichen. Sie werden für Raketen- und Rohrwarantriebe sowie für aufblasbare Rückhalte- (Airbag) und Rettungssysteme verwendet. Besonders im zivilen Bereich werden thermisch-mechanische Unempfindlichkeit und Ungiftigkeit der Ausgangsmischungen, aber auch fehlende Toxizität bei den entstehenden Gasen gefordert. Viele im Einsatz befindlichen Systeme erfüllen diese Forderungen nicht oder nur sehr unzulänglich.

Die Reaktion dieser Brennstoffe mit den bisher eingesetzten Katalysatoren und Oxidatoren zeigen eine unbefriedigende Gaszusammensetzung und/oder ein ungenügendes Abbrandverhalten. Hinzu kommt, daß viele Reaktionsmischungen eine so hohe Verbrennungstemperatur besitzen, daß — bei Airbag-Anwendungen — die thermisch empfindlichen Sackmaterialien geschädigt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einer Mischung des eingangs genannten Aufbaus, die Verbrennungstemperatur abzusinken und die Abbrandgeschwindigkeit zu erhöhen.

Diese an sich konträren Anforderungen werden erfindungsgemäß dadurch erfüllt, daß der Oxidator $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ und der Katalysator aus einem Metalloxid besteht.

Durch den erfindungsgemäß vorgesehenen Oxidator ergibt sich eine kalte und schnelle Verbrennung. Der Maximaldruck wird innerhalb Millisekunden erreicht, wobei die Gastemperatur unterhalb schädlicher Grenzen bleibt. Bisher notwendige Schlackenbildner, die bei bekannten Systemen zur Bindung von Schadstoffen, z. B. Alkalioxiden, benötigt werden, können bei der erfindungsgemäßen Mischung entfallen, so daß eine höhere Gasausbeute erzielbar ist.

Der weiterhin erfindungsgemäß eingesetzte Katalysator dient vornehmlich der Schadgasreduzierung (CO und NO), wobei hier der Begriff "Katalysator" im erweiterten Sinn einen aktiven Reaktionsbestandteil bezeichnet, der selbst umgesetzt werden kann und reaktionslenkend und/oder reaktionsbeschleunigend wirkt. In einer durch die thermische Stabilität der Metalloxide bestimmten Phase der Reaktion wirken diese Oxide als Sauerstoff-Donatoren. Die katalytische Wirkung in der Schadgaskonvertierung $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ läßt sich durch die Kornverteilung bzw. die mittlere Korngröße der Oxide, die unterhalb $2,5 \mu\text{m}$ liegen sollte, beeinflussen. Nicht nur der Metalloxidkatalysator, sondern auch der Oxidator sind thermisch und mechanisch stabil und insbesondere auch nicht hygroskopisch.

Besonders geeignet als Katalysator sind Oxide oder Mischoxide der Übergangsmetalle, vorzugsweise aber werden $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ -Mischoxide eingesetzt, die Anteile der thermisch instabilen Phase V_2O_4 enthalten, die durch Teilreduktion von V_2O_5 darstellbar ist. Weitere Oxide, z. B. TiO_2 , können als Promotoren eingesetzt werden.

Bei insbesondere zivilen Anwendungen werden ungiftige Ausgangsverbindungen und ungiftige Reaktionsprodukte gefordert. Diese Forderungen werden von N-reichen und C-armen Brennstoffen erfüllt. Hierzu

zählen die bekannten Brennstoffe TAGN (triaminoguanidinnitrat), NIGU (Nitroguanidin), NTO (3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on) und das sich durch besonders hohen Stickstoffgehalt auszeichnende GZT (Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat) (DE 41 08 225). Es werden deshalb im Rahmen der erfindungsgemäßen Mischung bei Verwendung für Rettungs- und Rückhaltesysteme vorzugsweise TAGN, NIGU, NTO, insbesondere aber GZT eingesetzt.

Eine bevorzugte Mischung besteht aus GZT und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und bis zu 30 Masse-% des Katalysators.

Das Kühlmittel kann ganz oder teilweise aus Fe_2O_3 bestehen, dessen oxidative Eigenschaften in der Reaktionsmischung zusätzlich genutzt werden können (DE 41 33 655, EP 0 536 525).

Beispiel

Es wird eine Mischung bestehend aus GZT, einem Mischoxid aus V_2O_5 und MoO_3 mit der Summenformel $\text{V}_6\text{Mo}_{15}\text{O}_{60}$ als Katalysator und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ als Oxidator im Verhältnis 24,64 : 15,07 : 60,29 Masse-% hergestellt. Diese Formulierung wird bezüglich ihres Anzünd- und Verbrennungsverhaltens experimentell in der ballistischen Bombe untersucht. Dabei wird ein Druckverlaufdiagramm gemäß Anlage erhalten. Das Diagramm zeigt, daß die Mischung gute Anzünd- und Verbrennungseigenschaften besitzt. Bei einer Ladedichte von $0,1 \text{ g/cm}^3$ liegt der maximale Druck im Bereich von 310 bar (31 MPa), der nach etwa 28 ms erreicht wird ($t_{\text{pmax}} = 28 \text{ ms}$). Die Druckanstiegszeit zwischen 30 bis 80% des Maximaldrucks beträgt $t_{30-80} = 5,52 \text{ ms}$.

Die Verbrennungstemperatur läßt sich sehr exakt durch thermodynamische Berechnung ermitteln. Sie liegt bei 2122 K. Bei gleichem Brennstoff GZT und ausgeglichener Sauerstoffbilanz liefern andere Oxidatoren höhere Verbrennungstemperaturen. Beispielsweise liegen sie bei KNO_3 bei — 2501 K, bei NH_4NO_3 bei 2850 K und bei KClO_3 bei 3248 K.

Patentansprüche

1. Gaserzeugende Mischung aus einem Brennstoff, einem Oxidator, einem Katalysator und einem Kühlmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ und der Katalysator ein Metalloxid ist.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Metalloxidmischung ist.
3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Metallmischoxid ist.
4. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Gemisch aus Übergangsmetalloxiden ist.
5. Mischung nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Übergangsmetallmischoxid ist.
6. Mischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator aus $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ -Mischoxiden besteht.
7. Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Anteile der thermodynamisch instabilen V_2O_4 -Phase enthält.
8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zu-

sätzlich TiO_2 enthält.

9. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine mittlere Korngröße $< 2,5 \mu\text{m}$ aufweist.

10. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 5
dadurch gekennzeichnet, daß als Brennstoff TAGN (Triaminoguanidinnitrat), NIGU (Nitroguanidin), NTO (3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on) oder GZT (Diguandinium-5,5'-azotetrazolat) dient.

11. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, 10
bestehend aus einem Gemisch von GZT, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und einem Katalysator-Gehalt an der Reaktionsmischung bis zu 30 Masse-%.

12. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, 15
dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel ganz oder teilweise aus Fe_2O_3 besteht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

